

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-327845

(43)Date of publication of application : 19.11.2003

(51)Int.Cl. C08L101/00
B29C 39/02
B29C 43/02
C08J 5/00
C08L 31/00
C08L 33/00
C08L 67/06
// B29K101:10

(21)Application number : 2002-138858

(71)Applicant : JAPAN U-PICA CO LTD

(22)Date of filing : 14.05.2002

(72)Inventor : FURUYA HIDEKI
KOIZUMI YUSUKE

(54) IMPACT RESISTANT MOLDING MATERIAL COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an impact resistant molding material composition imparting a molded product excellent in impact resistance without impairing thermal resistance of the molded product, applicable for various molding method.

SOLUTION: The impact resistant molding material composition comprises (a) 100 pts.wt. of a thermosetting resin, (b) 1-50 pts.wt. of a thermoplastic resin which is dispersible in the thermosetting resin even after curing, and having $\leq -10^{\circ}\text{C}$ of glass transition temperature, average particle diameter of 0.05-100 μm and (c) a hardener, and the component (b) is dispersed in the component (a) in particle state.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The shock-proof molding material constituent characterized by for the glass transition temperature to which it distributes to the (thermosetting resin a) 100 weight section and thermosetting resin (a), and after hardening can hold a distributed condition in the range with a mean particle diameter of 0.05-100 micrometers containing the thermoplastic polymer (b) 1 -10 degrees C or less - 50 weight sections, and a curing agent (c), and distributing the (b) component in the state of a particle in the (a) component.

[Claim 2] The shock-proof molding material constituent according to claim 1 characterized by thermosetting resin (a) being one sort chosen from acrylic resin, vinyl ester resin, and an unsaturated polyester resin, or two sorts or more.

[Claim 3] The shock-proof molding material constituent according to claim 1 with which the glass transition temperature of a core phase has the core / shell mold structure where the glass transition temperature of a shell phase is 10 degrees C or more, below -10 degrees C, and a thermoplastic polymer (b) is characterized by being the core / shell mold polymer whose mean particle diameter is 0.05-100 micrometers.

[Claim 4] The shock-proof molding material constituent according to claim 1 to 3 characterized by furthermore adding the inorganic filler 50 - the 400 weight sections.

[Claim 5] The shock-proof molding material constituent according to claim 1 to 3 characterized by furthermore adding the inorganic filler 50 - the 400 weight sections, and a thickener 0.1 - 30 weight sections.

[Claim 6] The cast Plastic solid which pours a shock-proof molding material constituent according to claim 4 into mold, and it makes it come to harden at 40-150 degrees C.

[Claim 7] The press-forming object which comes to carry out press forming of the shock-proof molding material constituent according to claim 5 at 80-150 degrees C.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the shock-proof molding material constituent which can obtain the moldings excellent in thermal resistance and shock resistance.

[0002]

[Description of the Prior Art] The molding material constituent which blended a filler, a curing agent, fiber reinforcement, the pigment, the thickener, etc. with thermosetting resin is used by large areas, such as an organ bath, a washing-its-face ball, a kitchen counter, roofing, and a liner. As such thermosetting resin, an unsaturated polyester resin, epoxy acrylate resin (or it is called vinyl ester resin), the acrylic resin (it may be called acrylic syrup) further obtained by dissolving the partial polymerization or polymethyl methacrylate of a methyl methacrylate given in JP,49-104937,A, JP,50-22586,B, JP,57-31912,A, etc. in methacrylic ester are mentioned.

[0003] It is in the inclination for the high elasticity resin which gives high thermal resistance to mold goods to be used for these thermosetting resin in view of the molding temperature of a molding material, the operating environment of molding, etc. However, the mold goods obtained by this have the trouble of the capacity which eases the thermal shock stress under the environment where physical impact stress, and cooling and heating at the time of a hard thing falling are repeated being inadequate, and mold goods breaking, without the ability easing the above-mentioned impact stress, or it being cracked, and reducing product value remarkably.

[0004] In order to solve the above-mentioned problem, examination is made variously and many examination about concomitant use of thermosetting resin and a thermoplastic polymer is made. For example, in the constituent of the artificial marble which blended additives, such as synthetic resin and a curing agent, using the compound-die resin of acrylic resin and vinyl ester resin as synthetic resin is shown in JP,2001-89214,A as an approach of improving the impact strength (toughness) of artificial marble. Without spoiling the thermal resistance of a marble, as a resin constituent which improves toughness and improves shock resistance, JP,2001-64338,A is made to dissolve vinylester resin in a styrene monomer, and the resin constituent which blended the acrylic monomer of molecular weight 200-300 which has two or more reactant functional groups is shown in it. Moreover, the resin constituent which serves as unsaturated polyester or vinyl ester (A) from the acrylic resin (B) and the radical polymerization nature monomer (C) of number average molecular weight 5000-200000 is indicated as a resin constituent which gives the resin mold goods which have shock resistance to JP,10-265637,A. It excels in distributed stability and the constituent which consists of unsaturated polyester or vinyl ester (A), saturated polyester (B) 1000-4000, and whose glass transition temperature number average molecular weight is 50-100 degrees C, and a radical polymerization nature monomer as a resin constituent with which surface smooth nature, hot water resistance, transparency, and crack-proof nature give good mold goods is indicated by JP,8-176244,A. Moreover, for example, the resin constituent which blended the resin powder of a core/shell mold and a polyfunctional monomer with the acrylic syrup which consists of a polymer which uses as a principal component the monomer mixture and methyl methacrylate, or methyl methacrylate which uses methyl methacrylate or methyl methacrylate as a principal component as a molding material for acrylic marbles is indicated by JP,9-111084,A, and the technique of improving especially the dispersibility of resin powder and raising thickening nature is indicated.

[0005] Moreover, examination which improves shock resistance using fiber reinforcement, such as a glass fiber and organic fiber, or a specific inorganic bulking agent is also made. For example, blending pulp fiber with the resin constituent which consists of vinyl ester resin and an unsaturated polyester resin as reinforcing

materials is indicated by JP,2001-270753,A as a resin constituent which improves the shock resistance of artificial marble. Moreover, the resin constituent which blended the filler which becomes the resinous principle which consists of vinyl ester, styrene, and unsaturated polyester from a flat mold aluminum hydroxide is indicated by JP,2000-26149,A as a resin constituent for marbles which raises shock resistance, without spoiling thermal resistance. The technique which uses the deposit mold aluminum hydroxide of a specific particle size being shown in JP,2000-128958,A, and the technique which blends and uses an aluminum hydroxide and glass powder for JP,2001-233649,A being shown, and using acrylic resin and fused-quartz glass powder for JP,2000-129138,A is shown.

[0006] However, since the adhesive property of that distribution in a micron unit is impossible like the above-mentioned polymer, fiber, mineral matter, and thermosetting resin is inadequate, a crack cannot be prevented completely, and an impact absorption effect high enough is hard to be acquired. Moreover, when strengthening fiber is used, problems, such as causing the poor appearance of the mold goods which have the contamination-resistant fall and transparency by capillarity, arise.

[0007] By the way, however it may be a thing in the case of giving the energy with which a physical impact results in destruction in about 0.001 - 0.005 seconds about relaxation of an impact to an ingredient, therefore it may be the ingredient of high intensity when matrix resin is high elasticity for easing striking energy to this very short time amount, an ingredient will break and striking energy will absorb energy.

[0008] Various things in the condition that the impact absorber which does not participate in thermosetting resin at a hardening system is distributing in consideration of the property of the above-mentioned striking energy are also examined. For example, JP,62-13968,B is shown the rubber graft acrylic resin which heightened the absorptance of striking energy, and it is shown paying attention to the distributed particle size of the rubber-like graft polymer which exists in resin that the thing of the specific range excels [particle size / distributed] in shock resistance. However, about the particle size or the distributed condition of a particulate material in the moldings after hardening, reference is not made at all.

[0009] According to examination of this invention persons, though the impact absorber was distributing good in resin, in the case of the molding material which mixed especially the filler, the distributed particle size became clear [changing finely] with the magnitude of the shearing force at the time of molding-material-izing. If, as for the relation between the matrix resin in a molding material, the particle size of an impact absorber, and shock resistance, many researches are made in the field of engineer plastics, for example, the particle size of an impact absorber turns into particle size of 0.1 micrometers or less at the Fumio Ide work "shock-proof polymeric materials (above)" of Macromolecule Publication Meeting issue, it is indicated that shock resistance falls. Therefore, the technique indicated by JP,62-13968,B is not applicable about a molding material at large, either.

[0010] Therefore, the present condition is each shaping manufacturer's thickening a product by there being no molding material which is compatible in high thermal resistance and high shock resistance, and is flexible, and compensating shock resistance with the current technique, the cost rise of a product and the fall of the productivity by the increase of weight pose a problem, and the molding material which can respond to the thinning which raised shock resistance is called for.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Without having been accomplished in view of the above-mentioned situation, and spoiling the thermal resistance of mold goods, the technical problem which this invention tends to solve gives physical-proof impact nature and thermal shock resistance excellent in mold goods, and is to offer the shock-proof molding material which can respond to the further various molding approaches.

[0012]

[Means for Solving the Problem] With the molding material of the specific presentation shown below as a result of taking lessons from the above-mentioned technical problem and inquiring wholeheartedly, without spoiling the thermal resistance of mold goods, this invention persons give physical-proof impact nature and thermal shock resistance excellent in mold goods, and came to find out the molding material which can respond to the further various shaping approaches.

[0013] Namely, this invention is distributed to the (1) (thermosetting resin a) 100 weight section and thermosetting resin (a). The glass transition temperature which can hold a distributed condition in the range with a mean particle diameter of 0.05-100 micrometers after hardening And the thermoplastic polymer (b) 1 -10 degrees C or less - 50 weight sections, And a curing agent (c) is contained and it is related with the shock-proof molding material constituent characterized by distributing the (b) component in the state of a particle in the (a) component.

[0014] This invention is characterized by (2) thermosetting resin (a) being one sort chosen from acrylic resin, vinyl ester resin, and an unsaturated polyester resin, or two sorts or more.

[0015] Moreover, the glass transition temperature of a core phase has the core / shell mold structure where the glass transition temperature of a shell phase is 10 degrees C or more, below -10 degrees C, and (3) thermoplasticity polymer (b) is characterized by being the core / shell mold polymer whose mean particle diameter is 0.05-100 micrometers.

[0016] further -- this invention -- (4) -- having added the inorganic filler 50 - the 400 weight sections further -- the description -- carrying out -- (5) -- it is characterized by adding the inorganic filler 50 - the 400 weight sections, and a thickener 0.1 - 30 weight sections further. [moreover,]

[0017] This invention pours the shock-proof molding material constituent of (6) above (4) into mold, and relates to the press-forming object which comes to carry out press forming of the shock-proof molding material constituent of (7) above (5) at 80-150 degrees C about the cast Plastic solid which it makes it come to harden at 40-150 degrees C.

[0018]

[Embodiment of the Invention] Although especially the thermosetting resin of the (a) component in this invention is not restricted, radical polymerization system resin, such as acrylic resin, vinyl ester resin, and an unsaturated polyester resin, is mentioned. These may be used independently, and can also mix and use two or more kinds suitably.

[0019] The prepolymer of an acrylic (meta) monomer is pointed out as the above-mentioned acrylic resin in this invention, and the manufacture approach and the acrylic (meta) monomer to be used are not restricted at all. Moreover, even if it uses other reactant vinyl monomers together, it does not interfere at all. In order to secure especially thermal resistance, it is desirable to use a polyfunctional monomer together. Moreover, the so-called rubber graft acrylic resin which carried out the graft polymerization of the rubber-like polymer to the acrylic prepolymer can also be used.

[0020] Anything can be used if it is the compound which is made to carry out the addition reaction of the acrylic (meta) monomer to the end hydroxyl group of an epoxy resin, and has an acryloyl (meta) radical at the end as vinyl ester resin. Moreover, the so-called oligo acrylate shall also be included under the category of vinyl ester. An unsaturated polyester resin can also use a well-known thing in itself.

[0021] The thermoplastic polymer of the (b) component in this invention has the function which gives shock resistance to a molding object. As this thermoplastic polymer, the glass transition temperature which distributes in the range with a mean particle diameter of 0.05-100 micrometers, and holds the aforementioned mean particle diameter in a hardened material, and may be distributed is a thermoplastic polymer -10 degrees C or less, and if it has such a property in the thermosetting resin of the above-mentioned (a) component, it can be especially used for it without a limit.

[0022] Although the distributed condition is good in the mean particle diameter of the above-mentioned thermoplastic polymer being less than 0.05 micrometers, each particle becomes inadequate [the effectiveness which absorbs striking energy]. If it exceeds 100 micrometers, the effectiveness which it becomes inadequate distributing and absorbs striking energy is inadequate. Moreover, if glass transition temperature is higher than -10 degrees C, striking energy is fully unabsorbable.

[0023] In this invention, it is important to distribute the thermoplastic polymer of the (b) component well in a molding material in magnitude with a mean particle diameter of 0.05-100 micrometers, and to hold the distributed condition with the mean particle diameter of the above-mentioned range in a Plastic solid. In order to show a good distributed condition in a molding material and to make a distributed condition hold with the particle size of the above-mentioned range in the Plastic solid which is moreover a hardened material, when the thermosetting resin of the base material resin which is the (a) component is hypoviscosity comparatively, mixed distribution is carried out with the synthetic preparation equipment which attached the dissolver or the support aerofoil, the paddle aerofoil, etc. On the other hand, when the thermosetting resin of the base material resin which is the (a) component is hyperviscosity, mixed distribution can be carried out using a planetary ** kneader kneading machine or the commercial mixer for hyperviscosity. Thus, the resin constituent which distributed the thermoplastic polymer in thermosetting resin with the particle size of the above-mentioned range can hold the distributed condition of the above-mentioned size range for the thermoplastic polymer of the (b) component in the Plastic solid fabricated by the desired shaping approach. Here, the check of a distributed condition can be checked by slicing monotonous mold goods thinly and observing this with a scanning electron microscope. However, especially the conditions or approach are not restricted that, as for these distribution mixing approach, a desired distributed condition should just be acquired.

[0024] As such a thermoplastic polymer, thermoplastic elastomers, such as olefin system rubber, such as conjugated diene system rubber, such as acrylic rubber, polybutadiene, polyisoprene, a butadiene-isoprene copolymer, polychloroprene, and a styrene-butadiene copolymer, or a hydrogenation object of those, ethylene-propylene copolymer rubber, ethylene-propylene-diene copolymer rubber, ethylene-vinylacetate copolymer rubber, and polyisobutylene rubber, silicone rubber, a fluororubber, a polyurethane elastomer, and a polyester elastomer, etc. can be illustrated, for example. These may be used independently, and suitably, these may mix two or more kinds and they may be used for them.

[0025] In this invention, the core / shell mold thermoplastic polymer which is the mean particle diameter of 0.05-100 micrometers can be used as a thermoplastic polymer of the (b) component. As for this core / shell mold thermoplastic polymer, that in which the glass transition temperature of a core phase has the core / shell mold structure where it is -10 degrees C or less, and the glass transition temperature of a shell phase is 10 degrees C or more is used. When a core / shell mold thermoplastic polymer is used as a thermoplastic polymer, since dispersibility with an uniformly high particle size can be secured also when a molding material constituent becomes a hyperviscous object, it is one of the desirable modes.

[0026] Although the distributed condition is good in the mean particle diameter of this core / shell mold thermoplastic polymer being less than 0.05 micrometers, each particle becomes inadequate [the effectiveness which absorbs striking energy]. If it exceeds 100 micrometers, the effectiveness which it becomes inadequate distributing to base material resin, and absorbs striking energy will become inadequate. If the glass transition temperature of the core phase of a core / shell mold thermoplastic polymer exceeds -10 degrees C, striking energy is fully unabsorbable. The same thing as the above-mentioned rubber-like polymer can be used for a core phase. Although the thermoplastic polymer which forms a shell phase can be especially used without a limit if glass transition temperature is 10 degrees C or more, dispersibility with a matrix layer and an adhesive property are lost as glass transition temperature is less than 10 degrees C. Polymers, such as the alkyl (meta) acrylate which has the alkyl group of carbon numbers 1-20, cyclohexyl (meta) acrylate, glycidyl (meta) acrylate, hydroxyalkyl (meta) acrylate, an acrylic acid (meta), an acrylic-acid (meta) metal salt, a fumaric acid, fumaric-acid ester, a maleic acid, a maleate, aromatic series vinyl, vinyl acetate, an acrylic-acid (meta) amide, acrylonitrile (meta), a vinyl chloride, and a maleic anhydride, can be used for a shell layer. These are good also as a copolymer which could carry out the polymerization independently if needed and used two or more sorts together. Moreover, in order to take in the structure of cross linkage, a well-known polyfunctional monomer can be used as a constituent. In addition, especially the manufacture approach etc. is not restricted. The mean particle diameter of the core / shell mold thermoplastic polymer to be used can be measured for example, with a laser diffraction type particle-size-distribution measuring device.

[0027] In this invention, 1 - 50 weight section is used to the (thermosetting resin a) 100 weight section, the loadings of the thermoplastic polymer which is the above-mentioned (b) component have desirable 2 - 30 weight section, and its 3 - 20 weight section is still more desirable. Since distribution will take time amount and it will moreover become a hyperviscous ingredient if a shock-proof manifestation is inadequate and 50 weight sections are exceeded with it being under 1 weight section, a problem arises in productivity and workability.

[0028] As for the curing agent of the (c) component in this invention, oneself or its decomposition product has the operation to which it reacts to with the active site of thermosetting resin, and a hardening reaction is started according to heating or an operation of a catalyst. Such a curing agent will not be limited especially if it is used according to the class of thermosetting resin of the (a) component, selecting suitably. Although the amount used is also suitably chosen by the class of thermosetting resin, usually it is 0.01 - 10 weight section to the thermosetting resin 100 weight section, is 0.1 - 5 weight section preferably, and is 0.5 - 3 weight section still more preferably.

[0029] The following [curing agent / which is used in the resin constituent of this invention] for example, is illustrated. Benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, methyl ethyl ketone peroxide, 1 and 1-G tert-butyl peroxide - 3, 3, a 5-trimethyl cyclohexane, T-butylperoxy-2-ethylhexanoate, t-amyl peroxy-2-ethylhexanoate, t-hexyl peroxy-2-ethylhexanoate, 2 and 4, and 4-trimethyl benzyl peroxy-2-ethylhexanoate, T-buthylperoxy isobuthylate, tert-butyl peroxide-2-ethylhexyl carbonate, T-butylperoxy-3,5,5-trimethyl hexanoate, t-amylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoate, 1, 1, 3, and 3-tetramethyl butylperoxy - 3, 5, and 5-trimethyl hexanoate, 1, 1, 3, and 3-tetramethyl butylperoxy-2-ethylhexanoate, T-butylperoxyisopropylcarbonate, t-amyl peroxy benzoate, Organic peroxide, such as t-amyl cumene hydronalium peroxide, cyclohexanon peroxide, dicumyl peroxide, and bis(4-t-butyl cyclohexyl) peroxy dicarbonate, is mentioned. Moreover, azo compounds, such as 2 and 2-azobisisobutyronitril, 2-phenylazo -2, and 4-dimethyl-4-methoxy valeronitrile,

etc. are mentioned. These curing agents (c) are independent, or may be used, combining two or more sorts suitably.

[0030] The molding material constituent of this invention can be especially used for the broad fabricating method [be / no limit]. Specifically, hand-lay-up shaping, a spray up moulding, cast shaping, resin injection shaping, press forming, reservoir shaping, bag molding, preforming matched-die shaping, continuous molding, drawing shaping, filament winding shaping, transfer molding, injection molding, in mold coating, in fusion shaping, etc. can be illustrated. Moreover, although especially a limit does not have a use application, either, specifically, it is suitable as web materials, such as structural members, such as artificial marble applications, such as a kitchen counter, a washing-its-face ball, an organ bath, and a wallplate, resin concrete, tanks and a pipe, a corrugated plate, a helmet, the pole, a blade for wind power, electrical machinery components, autoparts, furniture, and a musical instrument, a panel, and an ornament sheet. Or it is suitable for coat material, putty material, a coating, etc.

[0031] The well-known filler used for a molding material is used for the molding material constituent of this invention in itself. These bulking agents are suitably chosen according to an application. Specifically as these bulking agents, organic system bulking agents, such as inorganic system bulking agents, such as gypsum fibrosum, calcite sand, and asbestos powder, and a polymer bead, are mentioned in an aluminum hydroxide, a silica, glass powder, an alumina, clay, talc, a milled fiber, silica sand, river sand, diatomaceous earth, and the end of mica powder. Especially a kind of inorganic bulking agent chosen from the group which consists of an aluminum hydroxide, a silica, and glass powder among the above-mentioned bulking agents is desirable at least. The above-mentioned bulking agent may be used independently, and may be used, combining two or more kinds suitably. Moreover, especially gestalten, such as mean particle diameter of a bulking agent, are not limited.

[0032] The loadings of a bulking agent have desirable within the limits of the 50 - 400 weight section to the thermosetting resin 100 weight section, and its within the limits of the 100 - 400 weight section is more desirable. When the loadings of a bulking agent are under 50 weight sections, neither surface hardness, such as an artificial marble moldings obtained, nor rigidity is fully acquired. If the loadings of a bulking agent exceed the 400 weight sections, in addition to the viscosity of a molding material constituent becoming high too much, and the workability at the time of a fabrication operation worsening, the mechanical physical properties of the moldings with which the fluidity of the molding material constituent within a die falls, and is acquired etc. will fall.

[0033] Further, the above-mentioned bulking agent may carry out coupling processing in order to raise an adhesive property with a thermosetting resin interface. Thereby, physical properties, such as the shock resistance of an artificial marble moldings etc., reinforcement, and a water resisting property, can be raised. Especially as these coupling processing agent, although not limited, a silane system coupling agent, a chromium system coupling agent, a titanium system coupling agent, an aluminate coupling agent, a zirconium system coupling agent, etc. are mentioned. Moreover, these may be used independently, may be mixed suitably and may use two or more kinds.

[0034] Moreover, a thickener can be blended with a molding material constituent. A thickener has the effectiveness of making a molding material constituent thickening so that it may become viscosity without the good tuck of the suitable handling nature for press forming. Although it will not be limited as this thickener especially if it has the above-mentioned operation, especially inorganic system thickeners, such as an oxide of alkaline earth metal and a hydroxide, are desirable. Specifically, a magnesium oxide, a calcium oxide, a magnesium hydroxide, a calcium hydroxide, etc. are mentioned. Moreover, thermoplastic polymers, such as polymethylmethacrylate which has bloating tendency to thermosetting resin, can also be used as a thickener. These thickeners may be used independently and may be used, combining two or more kinds suitably.

[0035] Although the amount of the thickener used may change with the classes, applications of a molding material constituent, etc., generally it is suitable for it to consider as the range of 0.1 - 30 weight section to the thermosetting resin 100 weight section. By using it within the limits of the above, the viscosity after thickening can be set as the suitable value for press forming. It becomes the bad molding material constituent of the handling nature which sufficient thickening is not obtained as the amount used is under the 0.1 weight section, but has a tuck. If it is used exceeding 30 weight sections, since the viscosity after thickening will become high too much and the workability at the time of press forming and the fluidity of a molding material constituent will worsen, it is not desirable. If especially the fluidity of a molding material constituent falls, while the front-face nature of a moldings will get worse, the mechanical physical properties of the moldings by the bias of a bulking agent fall. Moreover, superfluous use of a metallic oxide also

becomes the factor which reduces the boiling-proof nature of mold goods.

[0036] When using this molding material constituent for a press-forming application, other well-known additives can be used. Well-known things, such as the fiber reinforcement which are effective in raising the low contraction agent which specifically gives the effectiveness which controls the hardening contraction at the time of shaping, and mechanical strength, the internal release agent which secures the mold-release characteristic from a die, a polymerization regulator, an anti-oxidant, a wetting agent (adhesiveness-reducing agent), a coloring agent, an ultraviolet ray absorbent, a thixotropy grant agent, and a flame retarder, can be illustrated. The amount of these additives used is not limited that what is necessary is just to especially set suitably according to the class and the effectiveness for which it asks. Moreover, the operation may also be used independently and may be used, combining two or more kinds suitably.

[0037] Specifically as the above-mentioned low contraction agent, rubber-like polymers, such as polystyrene, polyethylene, a polymethyl methacrylate, a polyvinyl chloride, polyvinyl acetate, the poly caprolactam, saturated polyester, a styrene acrylonitrile copolymer, a vinyl acetate-styrene copolymer, a styrene-divinylbenzene copolymer, a methyl-methacrylate-polyfunctional methacrylate copolymer, polybutadiene, polyisoprene, a styrene-butadiene copolymer, and an acrylonitrile-butadiene copolymer, etc. are used. Moreover, these thermoplastic polymers may be partially introduced in the structure of cross linkage. Although not limited as mentioned above, especially concerning the amount used, it is suitable to consider as the range of 2 - 20 weight section to the thermosetting resin 100 weight section. In under 2 weight sections, since the feeling of transparence of a molding object etc. is reduced and it becomes in cost and disadvantageous further when there is no low contraction effectiveness and it exceeds 20 weight sections, it is not desirable.

[0038] Organic fiber which specifically consists of inorganic fiber; aramids, polyester, etc., such as a glass fiber, a carbon fiber, a metal fiber, and fiber that consists of a ceramic, as the above-mentioned fiber reinforcement; although a natural fiber etc. is mentioned, it is not limited especially. Moreover, the gestalt of fiber is not especially limited, although roving, a cross, a mat, textiles, chopped roving, a chopped strand, etc. are mentioned. These fiber reinforcing materials may use independently, and it may mix suitably and they may use two or more kinds. Although not limited as mentioned above, especially concerning the amount used, it is suitable to consider as the range of 1 - 20 weight section to the thermosetting resin 100 weight section. Under in 1 weight section, there is no reinforcement effectiveness, and when exceeding 20 weight sections, the front face of mold goods worsens.

[0039] Specifically as the above-mentioned internal release agent, stearin acid, zinc stearate, aluminum stearate, calcium stearate, barium stearate, octadecanamide, triphenyl phosphate, alkyl phosphate, the waxes that are generally used, silicone oil, etc. are mentioned.

[0040] As the above-mentioned wetting agent, what is marketed can use it as it is. For example, although "W-995" marketed from BYK KEMI, Inc., "W-996", "W-9010", "W-960", "W-965", "W-990", etc. are mentioned, these are used by the purpose of use, choosing them suitably.

[0041] As the above-mentioned modifier, polymerization inhibitor, such as hydroquinone, methyl hydroquinone, methoxy hydroquinone, and t-butyl hydroquinone, is mentioned, for example. As for these polymerization modifier, dissolving in thermosetting resin enough beforehand is desirable. As the above-mentioned anti-oxidant, the thing of hindered phenol systems, such as 2 and 6-G t-butylhydroxytoluene, is fond, and is used.

[0042] That by which flame retarders, such as a silica, are marketed [phosphoric ester], respectively can be used for an inorganic pigment and an organic pigment with the above-mentioned well-known coloring agent, and an ultraviolet ray absorbent by thixotropy grant agents, such as a benzophenone.

[0043] Thus, the prepared molding material constituent is suitable as a bulk molding compound (BMC) or a sheet molding compound (SMC).

[0044] It can fabricate with the making machine generally conventionally used using a bulk molding compound (BMC) or a sheet molding compound (SMC) prepared from the molding material constituent by this invention, and the shaping approach is the range which is 80-150 degrees C, and especially as for other conditions, temperature is not restricted for it.

[0045] The thing of a publication can use similarly the filler used when using the molding material constituent of this invention as an object for cast shaping, and other additives for the above. If the shaping approach is also the range whose temperature is 40-150 degrees C, especially other conditions will not be restricted. Moreover, it will not be restricted especially if the ingredient of mold also has resistance to thermosetting resin.

[0046]

[Example] Although an example and the example of a comparison explain this invention further below at a detail, this invention is not limited at all by these. In addition, the "section" shows the "weight section" and shows "% of the weight" "%."

[0047] The synthetic example 1 (composition of acrylic resin AC-1)

1-dodecanethiol 6g as 970g of methyl methacrylates, 24g of methacrylic acids, and a chain transfer agent was supplied to the four 3l. separable opening flask furnished with a thermometer, a reflux cooler, and metering pump stirring equipment. Subsequently, it heated and the temperature up was carried out to 100 degrees C. After checking that contents liquid is flowing back, 3 hours was required, the solution which dissolved 2 and 2-azo BISUIZO butyronitrile 0.15g in 1000g of methyl methacrylates was dropped in the reaction container with constant speed, and the bulk polymerization was performed. Heating was continued for after [dropping termination] 1 hour, subsequently 1g of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol was added as polymerization inhibitor, and the polymerization was suspended. It cooled to the room temperature after that, and acrylic resin was obtained. The polymer molecular weight in resin was [6000 mPa-s, 32% (it is described as "NVM" below) of nonvolatile matters, and the resin acid number of the viscosity of 100,000 and resin] 8 mgKOH/g in the weighted mean. The neopentyl glycol dimethacrylate (product [made from Kyoeisha Chemistry], trade name "light ester NP") 10 section was added as a cross linking agent to the resin 90 obtained section, and it was referred to as acrylic resin AC-1. In addition, viscosity is JIS-K. It is the value measured in the Brookfield viscometer according to 6901 (measurement temperature: 25 degrees C).

[0048] Synthetic example 2 (composition of acrylic resin AC-2)

998g [of methyl methacrylates] and 1-dodecanethiol 2g was used as the initial preparation solution using the same reaction container with having used it for the synthetic example 1, and the bulk polymerization was performed like the synthetic example 1 except dissolving 2 and 2-azo BISUIZO butyronitrile 0.05g in a 1000g methyl methacrylate, and being dropped in a reaction container. The viscosity of the obtained acrylic resin was 2000 mPa-s. The 800g methyl methacrylate was added and viscosity control was performed. The polymer molecular weight in the obtained resin was [200 mPa-s and NVM of the viscosity of 200,000 and resin] 18% in the weighted mean. The trimethylolpropanetrimethacrylate (product [made from Kyoeisha Chemistry], trade name "light ester TMP") 3 section was added to the resin 97 obtained section, and it was referred to as acrylic resin AC-2.

[0049] Synthetic example 3 (composition of vinyl ester resin (it abbreviates to VE-1))

368g (the Asahi tibia company make, trade name "Araldite GY-260") of epoxy resins of 78g of bisphenol A and weight-per-epoxy-equivalent 188 g/eq was taught to 4 opening circular separable flask with a capacity of 2l. which set an agitator, a cooling capacitor, nitrogen gas installation tubing, and a thermometer, and 0.5g of triethylamines was added in air after the temperature up at 60 degrees C - 70 degrees C with the mantle heater. Carried out the temperature up to 150 degrees C after that, it was made to react for about 1 hour, and the epoxy resin of weight-per-epoxy-equivalent 350 g/eq was obtained. This epoxy resin was cooled at 120 degrees C - 130 degrees C, in air, mixed 110g (methoxy hydroquinone 0.6g and an epoxy group and this mol) of methacrylic acids, finally added 2-methylimidazole 0.6g, it was made to react at the temperature of 120 degrees C - 125 degrees C for about 5 hours, and the epoxy acrylate of 10 or less mgKOH/g of acid numbers was obtained. Added 95g tetrahydro phthalic anhydride to the obtained epoxy acrylate, and it was made to react, maintaining at the internal temperature of 95-100 degrees C, and acid addition mold epoxy acrylate was obtained. The styrene 37 section was added to the epoxy acrylate 63 obtained section, and vinyl-ester-resin VE-1 was prepared. The resin viscosity of VE-1 was 10000 mPa-s and NVM63%, and the resin acid number was 30 mgKOH/g.

[0050] Synthetic example 4 (composition of an unsaturated polyester resin (it abbreviates to UP-1))

It taught 4 opening circular separable flask with a capacity of 2l. which set an agitator, a cooling capacitor, nitrogen gas installation tubing, and a thermometer at 70 mols of neopentyl glycol, 30 mols of propylene glycols, and a rate of 40 mols of isophthalic acid, the temperature up was carried out to 210 degrees C, and the esterification reaction was performed for 10 hours. Then, the temperature was lowered to 170 degrees C and 60 mols of fumaric acids were added, it performed at 170-180 degrees C, and the esterification reaction was performed at 220 more degrees C for 3 hours for 4 hours. The 0.015 sections of hydroquinone after cooling were added to the total charge, and the 37 sections, in addition unsaturated-polyester-resin UP-1 were prepared for the styrene monomer to the unsaturated polyester 63 section. The resin viscosity of UP-1 was 4000 mPa-s and NVM63%, and the resin acid number was 15 mgKOH/g.

[0051] The acrylic resin (AC-1) 100 section, the core / shell polymer of rubber content (mean particle diameter; 0.3 micrometers) obtained in the example 1 of example 1 composition Rubber section glass

transition temperature; -50 degrees C, the Zeon Kasei make, the trade name "F-351" 15 section, The curing agent (Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make, trade name "par KYUA HOT") 2 section, The aluminum-hydroxide (Sumitomo Chemical Co., Ltd. make, trade name "CW-308B") 200 section, The magnesium-oxide (product [made from Consonance Chemistry], trade name "KYOWAMAGU #150") 1 section, Stirring mixing of the zinc stearate (product [made from ADEKA Fine chemical], trade name "ZNS-P") 5 section and the bridge formation polystyrene (Soken Chemical & Engineering make, trade name "SGP-70C") 5 section was carried out with the planetary mixer, it riped at the room temperature for 24 hours, and BMC for artificial marble was prepared. Press forming of prepared BMC was carried out in the following process condition, and the plate (30cmx30cm, t:0.5cm) and the mini bus tab (30cmx19cmx15cm, t:1cm) were obtained.

[0052] (1) monotonous process condition-1 (press forming) use device: -- 100t press machine die-temperature: -- 120 degrees C (front face) and 105-degree-C (rear face) compacting pressure:8MPa cycle time: -- 8 minutes [0053] (2) mini bus tab process condition-1 (press forming) use device: -- 100t press machine die-temperature: -- 120 degrees C (front face) and 105 degree-C (rear face) compacting pressure:3MPa/1 minute +8MPa/7 minute cycle time: -- 8 minutes [0054] (3) The following evaluations 1-7 estimated the obtained mold goods.

[0055] evaluation 1 Viewing estimated the condition of formability test profit **** monotonous mold goods and mini bus tab mold goods.

Those without abnormalities: O, :with detailed crack **, :with crack x [0056] Evaluation 2 Surface gloss Nippon Denshoku Industries Co., Ltd. make and a glossmeter were used, and the surface gloss of the monotonous mold goods in 60 incident light include angles was measured according to JIS-K5400.

[0057] Evaluation 3 Map visibility Suga Test Instruments Co., Ltd. make and ICM-2DP was used, and the map visibility of the monotonous mold goods in 60 incident angles was measured according to JIS-K7105. Measured value used the thing of 0.5mm of optical combs.

[0058] Evaluation 4 Heat resistance test monotonous mold goods were cut into predetermined magnitude, and RHEOVIBRON made from ORIENTEC and RHEO-1023 were used for . testing machine which measured Tg of the mold goods used as a heat-resistant index. 2degree C/min., and an excitation frequency were measured by 10Hz of single waves, and . programming rate which performed measurement to 25 degrees C - 200 degrees C measured the amplitude by 25 micrometers. Peak temperature of the obtained tandelta curve was set to Tg.

[0059] Evaluation 5 Tensile test monotonous mold goods were cut into predetermined magnitude, and it measured according to JIS-K7113. A test period is 1mm/min. and a test temperature is 25 degrees C. It asked for the reinforcement and the elongation percentage at the time of fracture.

[0060] Evaluation 6 Impact test monotonous mold goods were cut into predetermined magnitude, and the impact test was performed based on the E. I. du Pont de Nemours type (8.3.2) of JIS-K5400. The height which it shoots, a mold uses the tip radius of 1/2 inch, weight uses 200g, breaks or a check generates was measured at intervals of 5cm. The maximum trial height which a crack or a check does not generate was shown in Table 1.

[0061] evaluation 7 Cold energy cycle test profit **** mini bus tab mold goods were made to carry out repeat contact of the 5-degree C cold water for 80-degree C warm water for 90 seconds for 90 seconds, respectively, when viewing estimated the condition of mold goods every 100 cycles and the crack was accepted, the trial was ended and the count of a cycle was made into the evaluation value.

[0062] Stirring mixing of the acrylic resin (AC-2) 100 section obtained in the example 2 of example 2 composition, the styrene-butadiene rubber (polybutadiene section glass transition temperature; -85-degree-C, Nippon Zeon Co., Ltd. make, trade name "NS-310S") 5 section, the curing agent (Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make, trade name "par OKUTAO") 1 section, and the aluminum-hydroxide (Sumitomo Chemical Co., Ltd. make, trade name "CW-308B") 150 section was carried out with the dissolver for 10000rpm / 30 minutes, and the molding material constituent for impregnation molding was produced. The injection molding of the produced molding material constituent was carried out in the following process condition, and the plate (30cmx30cm, t:0.5cm) and the mini bus tab (30cmx19cmx15cm, t:1cm) were obtained. When the distributed condition of the styrene-butadiene rubber in monotonous mold goods was observed with the scanning electron microscope, it was distributing with the mean particle diameter of 1.2 micrometers.

[0063] (4) monotonous process condition-2 (impregnation molding) use instrument: -- glass cel molding-temperature: -- 80-degree-C cycle time: -- 1 hour [0064] (5) mini bus tab process condition-2 (impregnation molding) use instrument: -- mold molding-temperature made from stainless steel: -- 80-degree-C cycle time: -- 1 hour [0065] (6) The above-mentioned evaluations 1-7 estimated the obtained mold goods.

[0066] The plate and the mini bus tab were obtained like the example 1 except using the vinyl-ester-resin (VE-1) 100 section obtained in the example 3 of example 3 composition. The above-mentioned evaluations 1-7 estimated the obtained mold goods.

[0067] The plate and the mini bus tab were obtained like the example 1 except using the unsaturated-polyester-resin (UP-1) 100 section obtained in the example 4 of example 4 composition. The above-mentioned evaluations 1-7 estimated the obtained mold goods.

[0068] The plate and the mini bus tab were obtained like the example 1 except not adding an example of comparison 1 rubber content core / shell polymer. The above-mentioned evaluations 1-7 estimated the obtained mold goods.

[0069] The plate and the mini bus tab were obtained like the example 2 except not adding example of comparison 2 styrene-butadiene rubber. The above-mentioned evaluations 1-7 estimated the obtained mold goods.

[0070] The plate and the mini bus tab were obtained like the example 3 except not adding an example of comparison 3 rubber content core shell polymer. The above-mentioned evaluations 1-7 estimated the obtained mold goods.

[0071] The plate and the mini bus tab were obtained like the example 4 except not adding an example of comparison 4 rubber content core shell polymer. The above-mentioned evaluations 1-7 estimated the obtained mold goods.

[0072] The plate and the mini bus tab were obtained like the example 1 except adding a methyl methacrylate polymer (mean particle diameter; 1.0 micrometers, glass-transition-temperature; 107 degree C, the Zeon Kasei make, trade name "F-320") instead of an example of comparison 5 rubber content core shell polymer. The above-mentioned evaluations 1-7 estimated the obtained mold goods.

[0073] The plate and the mini bus tab were obtained like the example 2 except using the 300 sections of example of comparison 6 aluminum hydroxides. When the distributed condition of the styrene-butadiene rubber in monotonous mold goods was observed with the scanning electron microscope, it was distributing with the mean particle diameter of 0.01 micrometers. The above-mentioned evaluations 1-7 estimated the obtained mold goods.

[0074] Examples 1-4 and the evaluation result of the above-mentioned trial which can be set example of comparison 1-6 are shown in Table 1. The mold goods obtained in the examples 1-4 were excellent in physical shock resistance, as shown in Table 1, and they were excellent also in cold energy cycle nature. Furthermore, there is also no heat-resistant big fall and it excelled also in the surface gloss and map visibility of mold goods. Moreover, there is also no fall of mechanical strength and it excelled especially in tension ductility.

[0075] On the other hand, the mold goods obtained in the examples 1-4 of a comparison were the things inferior to physical shock resistance and cold energy cycle nature. In the example 5 of a comparison, since the glass transition temperature of the added thermoplastic polymer is high, since the distributed particle size of a thermoplastic polymer is small, in the example 6 of a comparison, expected effectiveness is not acquired like [the effectiveness of this invention is small and] the examples 1-4 of a comparison, respectively.

[0076]

[Table 1]

成形方法	単位	実施例1 実施例2 実施例3 実施例4 比較例1 比較例2 比較例3 比較例4 比較例5 比較例6											
		プレス	注型	プレス	プレス	プレス	注型	プレス	プレス	プレス	プレス	注型	注型
成形材料	熱硬化性樹脂(a)	AC-1	AC-2	VE-1	UP-1	AC-1	AC-2	VE-1	UP-1	AC-1	AC-2	AC-1	AC-2
	熱可塑性樹脂(b)	F-351	NS-310S	F-351	F-351	—	—	—	—	F-351	NS-310S	F-351	NS-310S
	ガラス転移温度(℃)	-50	-40	-50	-50	—	—	—	—	107	-40	—	-40
	分散粒径(μm)	0.3	1.2	0.3	0.3	—	—	—	—	1.0	0.01	—	0.01
	硬化剤(c)	N-4J HOT	N-4J HOT	N-4J HOT	N-4J HOT	N-4J HOT	N-4J HOT	N-4J HOT	N-4J HOT	N-4J HOT	N-4J HOT	N-4J HOT	N-4J HOT
	充填剤	CW308B	CW308B	CW308B	CW308B	CW308B	CW308B	CW308B	CW308B	CW308B	CW308B	CW308B	CW308B
配合量	増粘剤	#150	—	#150	#150	#150	—	#150	#150	#150	#150	#150	#150
	内部脱泡剤	ZNS-P	—	ZNS-P	ZNS-P	ZNS-P	—	ZNS-P	ZNS-P	ZNS-P	ZNS-P	ZNS-P	ZNS-P
	低粘度剤	SGP-70C	—	SGP-70C	SGP-70C	SGP-70C	—	SGP-70C	SGP-70C	SGP-70C	SGP-70C	SGP-70C	SGP-70C
	重量%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	硬化剤(c)	15	5	15	15	—	—	—	—	15	5	—	5
	充填剤	200	150	200	200	200	150	200	200	200	200	300	300
評価項目	増粘剤	1	—	1	1	1	—	1	1	1	1	1	1
	内部脱泡剤	5	—	5	5	5	—	5	5	5	5	—	—
	低粘度剤	5	—	5	5	5	—	5	5	5	5	—	—
	成形性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	衝撃強度	40	45	45	35	15	20	30	20	25	20	20	20
	冷却サイクル試験	6000	8000	6000	8000	800	1000	800	200	1000	600	600	600
評価項目	表面硬度	87	90	80	88	84	90	89	87	85	86	86	86
	断面硬度	65	70	68	58	48	65	65	45	55	65	65	65
	衝撃性試験	168	149	175	190	170	150	178	195	169	152	152	152
	引張り強度	45	50	35	33	47	53	37	34	40	36	36	36
	引張り伸び	1.0	1.3	0.9	0.7	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.3	0.3

ガラス転移温度：DSC法による測定値。

分散粒径：市販樹脂は技術資料より引用。

[0077]

[Effect of the Invention] The mold goods which improve sharply the shock-proof lowness which was the fault of elegance conventionally, and have high shock resistance are obtained, and the shock-proof molding material constituent of this invention can give the mold goods which are further excellent in mechanical physical properties, thermal resistance, and front-face nature. Moreover, since it can respond also to a conventional process condition and a conventional operating environment as it is, the shock-proof molding material constituent of this invention can be used suitable for artificial marble, a structural member, a web material, coat material, putty material, a coating, etc.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-327845
(P2003-327845A)

(43) 公開日 平成15年11月19日 (2003. 11. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 F 0 7 1
B 2 9 C 39/02		B 2 9 C 39/02	4 F 2 0 4
43/02		43/02	4 J 0 0 2
C 0 8 J 5/00	C E R	C 0 8 J 5/00	C E R
	C E Z		C E Z
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-138858 (P2002-138858)

(22) 出願日 平成14年 5 月 14 日 (2002. 5. 14)

(71) 出願人 000230364

日本ユビカ株式会社
東京都千代田区内幸町 2 丁目 1 番 1 号

(72) 発明者 古屋 秀樹

神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 3 番 3 号 日
本ユビカ株式会社技術研究所内

(72) 発明者 小泉 雄介

神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 3 番 3 号 日
本ユビカ株式会社技術研究所内

(74) 代理人 100077573

弁理士 細井 勇

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐衝撃性成形材料組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、成形品の耐熱性を損なうことなく、成形品に優れた耐衝撃性を与え、種々の成形方法に適用可能な耐衝撃性成形材料組成物を提供するものである。

【解決手段】 熱硬化性樹脂 (a) 100 重量部、熱硬化性樹脂 (a) に分散し、かつ硬化後も平均粒径 0.05 ~ 100 μ m の範囲で分散状態を保持し得るガラス転移温度が -10℃ 以下の熱可塑性ポリマー (b) 1 ~ 50 重量部、および硬化剤 (c) を含有し、(b) 成分が (a) 成分中に粒子状態で分散されていることを特徴とする耐衝撃性成形材料組成物に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】熱硬化性樹脂 (a) 100 重量部、熱硬化性樹脂 (a) に分散し、且つ硬化後も平均粒径 0.05～100 μm の範囲で分散状態を保持し得るガラス転移温度が -10℃ 以下の熱可塑性ポリマー (b) 1～50 重量部、および硬化剤 (c) を含有し、(b) 成分が (a) 成分中に粒子状態で分散されていることを特徴とする耐衝撃性成形材料組成物。

【請求項 2】熱硬化性樹脂 (a) が、アクリル樹脂、ビニルエステル樹脂および不飽和ポリエステル樹脂から選ばれた 1 種もしくは 2 種以上であることを特徴とする請求項 1 記載の耐衝撃性成形材料組成物。

【請求項 3】熱可塑性ポリマー (b) が、コア相のガラス転移温度が -10℃ 以下で、シェル相のガラス転移温度が 10℃ 以上であるコア/シェル型構造を有し、かつ平均粒径が 0.05～100 μm であるコア/シェル型ポリマーであることを特徴とする請求項 1 記載の耐衝撃性成形材料組成物。

【請求項 4】さらに無機充填材 50～400 重量部を加えたことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の耐衝撃性成形材料組成物。

【請求項 5】さらに無機充填材 50～400 重量部および増粘剤 0.1～30 重量部を加えたことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の耐衝撃性成形材料組成物。

【請求項 6】請求項 4 記載の耐衝撃性成形材料組成物を鋳型に注入し 40～150℃ で硬化させてなるキャスト成形体。

【請求項 7】請求項 5 記載の耐衝撃性成形材料組成物を 80～150℃ でプレス成形してなるプレス成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性および耐衝撃性に優れた成形物を得ることができる耐衝撃性成形材料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】熱硬化性樹脂に充填材、硬化剤、繊維強化材、顔料、増粘剤等を配合した成形材料組成物は、浴槽、洗面ボウル、キッチンカウンター、屋根材、ライニング材等の広範囲で使用されている。このような熱硬化性樹脂としては、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシアクリレート樹脂（又はビニルエステル樹脂と呼ぶ）、更に、例えば特開昭 49-104937 号、特公昭 50-22586 号、特開昭 57-31912 号等に記載のメタクリル酸メチルの部分重合或いはポリメタクリル酸メチルをメタクリル酸エステルに溶解することにより得られるアクリル樹脂（アクリルシラップと呼ぶこともある）等が挙げられる。

【0003】これら熱硬化性樹脂には、成形材料の成形温度および成型物の使用環境等を鑑み、成形品に高い耐

熱性を与える高弾性な樹脂が使用される傾向にある。しかし、これにより得られる成形品は硬いものが落下した際の物理的衝撃応力や、冷却と加熱が繰り返される環境下における熱衝撃応力を緩和する能力が不十分であり、上記衝撃応力を緩和できずに成形品が割れたり、ひびが入ったりして製品価値を著しく低下させる問題点がある。

【0004】上記の問題を解決するために、種々検討がなされており、熱硬化性樹脂と熱可塑ポリマーの併用に関する検討が数多くなされている。例えば、特開 2001-89214 号には、人造大理石の衝撃強度（靱性）を改良する方法として、合成樹脂と硬化剤などの添加物を配合した人造大理石の組成物において、合成樹脂としてアクリル樹脂とビニルエステル樹脂との複合型樹脂を用いることが示されている。特開 2001-64338 号には、大理石の耐熱性を損なうことなく靱性を向上し耐衝撃性を改良する樹脂組成物として、ビニルエステル系樹脂をスチレンモノマーに溶解させ、2 個以上の反応性官能基を有する分子量 200～300 のアクリルモノマーを配合した樹脂組成物が示されている。また特開平 10-265637 号には、耐衝撃性を有する樹脂成形品を与える樹脂組成物として、不飽和ポリエステルまたはビニルエステル（A）と、数平均分子量 5000～20000 のアクリル樹脂（B）およびラジカル重合性単量体（C）からなる樹脂組成物が開示されている。特開平 8-176244 号には、分散安定性に優れ、表面平滑性や耐熱水性、透明性と耐クラック性が良好な成形品を与える樹脂組成物として、不飽和ポリエステルまたはビニルエステル（A）と、数平均分子量が 1000～4000、かつガラス転移温度が 50～100℃ の飽和ポリエステル（B）およびラジカル重合性単量体からなる組成物が開示されている。また、例えば、特開平 9-111084 号には、アクリル系大理石用成形材料として、メチルメタクリレートまたはメチルメタクリレート主成分とする単量体混合物およびメチルメタクリレートまたはメチルメタクリレート主成分とする重合体からなるアクリル系シラップに、コア/シェル型の樹脂粉末、多官能性単量体を配合した樹脂組成物が開示されており、特に樹脂粉末の分散性を改良して増粘性を向上させる技術が開示されている。

【0005】また、ガラス繊維や有機繊維等の繊維強化材、あるいは特定の無機充填剤を使用して耐衝撃性を改良する検討もなされている。例えば、特開 2001-270753 号には、人造大理石の耐衝撃性を改良する樹脂組成物として、ビニルエステル樹脂と不飽和ポリエステル樹脂とからなる樹脂組成物に補強材としてパルプ繊維を配合することが開示されている。また特開平 2000-26149 号には、耐熱性を損なうことなく耐衝撃性を高める大理石用樹脂組成物として、ビニルエステル、スチレンおよび不飽和ポリエステルからなる樹脂成

分に、扁平型水酸化アルミニウムからなる充填材を配合した樹脂組成物が開示されている。特開2000-128958号には、特定粒径の析出型水酸化アルミニウムを使用する技術が示されており、特開2001-233649号には、水酸化アルミニウムとガラスパウダーをブレンドして使用する技術が示されており、また、特開2000-129138号には、アクリル樹脂と溶融石英ガラス粉末とを用いることが示されている。

【0006】しかし、上記ポリマーのようにミクロン単位での分散が不可能であることや、繊維や無機物質と熱硬化性樹脂との接着性が不十分であることなどからクラックを完全に防止できず、また十分に高い衝撃吸収効果は得られ難い。また、強化繊維を用いた場合毛細管現象による耐汚染性の低下や透明性を有する成形品の外観不良を起こす等の問題が生じる。

【0007】ところで、衝撃の緩和に関して、物理的衝撃とは0.001~0.005秒程度で破壊に至るエネルギーを材料に与える場合のことであり、したがって、この極めて短い時間に衝撃エネルギーを緩和するにはマトリックス樹脂が高弾性である場合には、いくら高強度の材料であっても衝撃エネルギーは材料が破壊してエネルギーを吸収することになる。

【0008】上記衝撃エネルギーの特性を考慮し、熱硬化性樹脂に硬化系には関与しない衝撃吸収体が分散している状態のものも種々検討されている。例えば、特公昭62-13968号には、衝撃エネルギーの吸収能力を高めたゴムグラフトアクリル樹脂が提示されており、樹脂中に存在するゴム状グラフト重合体の分散粒径に注目し、分散粒径が特定範囲のものが耐衝撃性に優れることが示されている。しかしながら硬化後の成形物中における分散粒子の粒径や分散状態に関しては何ら言及されていない。

【0009】本発明者らの検討によると、衝撃吸収体が樹脂中に良好に分散していたとしても、特に充填材を混合した成形材料の場合、成形材料化する際のせん断力の大きさによってその分散粒径が細かく変化することが明らかとなった。成形材料におけるマトリックス樹脂と衝撃吸収体の粒径と耐衝撃性との関係はエンジニアプラスチックの分野で多くの研究がなされており、例えば

(株)高分子刊行会発行の井出文雄著『耐衝撃性高分子材料(上)』には、衝撃吸収体の粒径が0.1 μ m以下の粒径となると耐衝撃性が低下することが記載されている。したがって、特公昭62-13968号に記載されている技術は成形材料全般に関して適用できるものでもない。

【0010】従って、現在の技術では高い耐熱性と高い耐衝撃性を両立しかつ汎用性のある成形材料はなく、各成形メーカーは製品を厚くして耐衝撃性を補っているのが現状であり、製品のコストアップおよび重量増による生産性の低下が問題となっており、耐衝撃性を高めた薄

肉化に対応できる成形材料が求められている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、上記の事情に鑑み為されたもので、成形品の耐熱性を損なうことなく、成形品に優れた耐物理的衝撃性および耐熱衝撃性を与え、更に種々の成型方法に対応可能な耐衝撃性成形材料を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題につき鋭意研究した結果、以下に示す特定組成の成形材料により、成形品の耐熱性を損なうことなく、成形品に優れた耐物理的衝撃性および耐熱衝撃性を与え、更に種々の成型方法に対応可能な成形材料を見出すに至った。

【0013】すなわち、本発明は、(1)熱硬化性樹脂

(a)100重量部、熱硬化性樹脂(a)に分散し、且つ硬化後も平均粒径0.05~100 μ mの範囲で分散状態を保持し得るガラス転移温度が-10℃以下の熱可塑性ポリマー(b)1~50重量部、および硬化剤(c)を含有し、(b)成分が(a)成分中に粒子状態で分散されていることを特徴とする耐衝撃性成形材料組成物に関する。

【0014】本発明は、(2)熱硬化性樹脂(a)が、アクリル樹脂、ビニルエステル樹脂および不飽和ポリエステル樹脂から選ばれる1種もしくは2種以上であることを特徴とする。

【0015】また、(3)熱可塑性ポリマー(b)が、コア相のガラス転移温度が-10℃以下で、シェル相のガラス転移温度が10℃以上であるコア/シェル型構造を有し、かつ平均粒径が0.05~100 μ mであるコア/シェル型ポリマーであることを特徴とする。

【0016】さらに本発明は、(4)さらに無機充填材50~400重量部を加えたことを特徴とし、また、(5)さらに無機充填材50~400重量部および増粘剤0.1~30重量部を加えたことを特徴とする。

【0017】本発明は、(6)上記(4)の耐衝撃性成形材料組成物を鋳型に注入し40~150℃で硬化させてなるキャスト成形体に関し、(7)上記(5)の耐衝撃性成形材料組成物を80~150℃でプレス成形してなるプレス成形体に関する。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明における(a)成分の熱硬化性樹脂は、特に制限されないが、アクリル樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等のラジカル重合系樹脂が挙げられる。これらは単独で使用しても良く、適宜2種類以上を混合して用いることもできる。

【0019】本発明における上記のアクリル樹脂としては(メタ)アクリル系モノマーのプレポリマーを指し、その製造方法および使用する(メタ)アクリル系モノマーは全く制限されない。また、他の反応性ビニルモノマーを併用しても一向に差し支えない。特に耐熱性を確保

するために多官能性単量体を併用することが好ましい。また、アクリル系プレポリマーにゴム状重合体をグラフト重合させた所謂ゴムグラフトアクリル樹脂も使用することができる。

【0020】ビニルエステル樹脂としては、エポキシ樹脂の末端水酸基に（メタ）アクリル系モノマーを付加反応させ末端に（メタ）アクリロイル基を有する化合物であればいずれのものも使用することができる。また、いわゆるオリゴアクリレートもビニルエステルの範疇に含むものとする。不飽和ポリエステル樹脂も、それ自体公知のものが使用できる。

【0021】本発明における（b）成分の熱可塑性ポリマーは、成型体に耐衝撃性を付与する機能を有する。かかる熱可塑性ポリマーとしては、上記の（a）成分の熱硬化性樹脂に、平均粒径0.05～100μmの範囲で分散し、かつ硬化物中においても前記の平均粒径を保持して分散し得るガラス転移温度が-10℃以下の熱可塑性ポリマーであり、このような特性を有するものであれば特に制限なく使用することができる。

【0022】上記熱可塑性ポリマーの平均粒径が0.05μm未満であると、分散状態は良好であるが個々の粒子が衝撃エネルギーを吸収する効果が不十分となる。100μmを超えると、分散が不十分となり衝撃エネルギーを吸収する効果が不十分である。また、ガラス転移温度が-10℃よりも高いと十分に衝撃エネルギーを吸収できない。

【0023】本発明においては、（b）成分の熱可塑性ポリマーは平均粒径0.05～100μmの大きさで成形材料中に良く分散し、かつ成形体中においても上記範囲の平均粒径で分散状態を保持していることが重要である。成形材料中に良好な分散状態を示し、しかも硬化物である成形体中においても上記範囲の粒径で分散状態を保持させるには、（a）成分である基材樹脂の熱硬化性樹脂が比較的低粘度の場合にはディゾルバーもしくはアンカー翼やパドル翼等を付した合成調合装置等により混合分散させる。一方、（a）成分である基材樹脂の熱硬化性樹脂が高粘度の場合にはプラネタリーやニーダー混練機、もしくは市販の高粘度用ミキサー等を使用して混合分散させることができる。このようにして上記範囲の粒径で熱硬化性樹脂中に熱可塑性ポリマーを分散させた樹脂組成物は、所望の成形方法により成形される成形体中に（b）成分の熱可塑性ポリマーを上記粒径範囲の分散状態を保持することができる。ここで、分散状態の確認は、例えば、平板成形品を薄くスライスしこれを走査型電子顕微鏡で観察することにより確認できる。ただし、これら分散混合方法は所望の分散状態が得られればよく、その条件や方法は特に制限されない。

【0024】このような熱可塑性ポリマーとしては、例えば、アクリルゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ブタジエン-イソブレン共重合体、ポリクロロブレン、

スチレン-ブタジエン共重合体、などの共役ジエン系ゴムまたはその水素添加物、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体ゴム、ポリイソブチレンゴムなどのオレフィン系ゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、ポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマーなどの熱可塑エラストマー等が例示できる。これらは、これらは単独で使用してもよく、適宜2種類以上を混合して用いてもよい。

10 【0025】本発明において、（b）成分の熱可塑性ポリマーとして、平均粒径0.05～100μmであるコア/シェル型熱可塑性ポリマーを使用することができる。このコア/シェル型熱可塑性ポリマーは、コア相のガラス転移温度が-10℃以下で、シェル相のガラス転移温度が10℃以上であるコア/シェル型構造を有するものが使用される。熱可塑性ポリマーとしてコア/シェル型熱可塑性ポリマーを使用した場合には、成形材料組成物が高粘度体になった際にも粒径が一定でかつ高い分散性を確保することができるので好ましい態様の一つである。

20 【0026】該コア/シェル型熱可塑性ポリマーの平均粒径が0.05μm未満であると、分散状態は良好であるが個々の粒子が衝撃エネルギーを吸収する効果が不十分となる。100μmを超えると、基材樹脂に対する分散が不十分となり衝撃エネルギーを吸収する効果が不十分となる。コア/シェル型熱可塑性ポリマーのコア相のガラス転移温度が-10℃を超えると十分に衝撃エネルギーを吸収できない。コア相には上記ゴム状重合体と同様のものが使用できる。シェル相を形成する熱可塑性ポリマーは、ガラス転移温度が10℃以上であれば特に制限なく使用できるが、ガラス転移温度が10℃未満であると、マトリックス層との分散性および接着性が失われる。シェル層には、例えば、炭素数1～20のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸金属塩、フマル酸、フマル酸エステル、マレイン酸、マレイン酸エステル、芳香族ビニル、酢酸ビニル、（メタ）アクリル酸アミド、（メタ）アクリロニトリル、塩化ビニル、無水マレイン酸等の重合体を使用できる。これらは、必要に応じて単独で重合してもよいし、二種以上を併用した共重合体としてもよい。また、架橋構造を取り入れるためには、公知の多官能性単量体を構成成分として使用することができる。なお、その製造方法等は特に制限されるものではない。使用するコア/シェル型熱可塑性ポリマーの平均粒径は、例えば、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定できる。

50 【0027】本発明において、上記（b）成分である熱可塑性ポリマーの配合量は、熱硬化性樹脂（a）100重量部に対して1～50重量部が使用され、2～30重量部

が好ましく、3～20重量部が更に好ましい。1重量部未満であると耐衝撃性の発現が不十分であり、50重量部を超えると分散に時間を要し、しかも高粘度材料となるので生産性および作業性に問題が生じる。

【0028】本発明における(c)成分の硬化剤は、加熱もしくは触媒の作用により自らもしくはその分解物が熱硬化性樹脂の活性部位と反応し、硬化反応を開始する作用を有する。このような硬化剤は、(a)成分の熱硬化性樹脂の種類によって適宜選定して使用すれば特に限定されない。その使用量も熱硬化性樹脂の種類によって適宜選択されるが、通常は、熱硬化性樹脂100重量部に対して、0.01～10重量部であり、好ましくは0.1～5重量部であり、さらに好ましくは0.5～3重量部である。

【0029】本発明の樹脂組成物において使用される硬化剤は、例えば、次のようなものが例示される。ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、1,1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノ-2-エチルヘキサノエート、*t*-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2,4,4-トリメチルペンジルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-イソブチレート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、*t*-アミルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、*t*-アミルパーオキシベンゾエート、*t*-アミルクメンヒドロパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等の有機過酸化物が挙げられる。また、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、2-フェニルアゾ-2,4-ジメチル-4-メトキシパレロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられる。これらの硬化剤(c)は、単独であるいは2種以上を適宜組合せて用いてもよい。

【0030】本発明の成形材料組成物は特に制限なく幅広い成形法に使用することができる。具体的には、ハンドレイアップ成形、スプレーアップ成形、キャスト成形、レジンインジェクション成形、プレス成形、リザーバー成形、バッグ成形、プリフォーム・マッチドダイ成形、連続成形、引き抜き成形、フィラメントワインディング成形、トランスファー成形、射出成形、インモールドコーティング、インフュージョン成形等が例示できる。また、使用用途も特に制限はないが、具体的には、

キッチンカウンターや洗面ボウル、浴槽、壁材等の人造大理石用途、レジンコンクリート、タンク類やパイプ、波板、ヘルメット、ポール、風力発電用ブレード、電機部品、自動車部品、家具、楽器等の構造部材、化粧板や装飾シート等のシート材として好適である。または、コート材やパテ材、塗料等にも好適である。

【0031】本発明の成形材料組成物には、成形材料に使用されるそれ自体公知の充填材が使用される。これら充填剤は用途に応じて適宜選択される。これら充填剤としては、具体的には、水酸化アルミニウム、シリカ、ガラスパウダー、アルミナ、クレ-、タルク、ミルドファイバー、珪砂、川砂、珪藻土、雲母粉末、石膏、寒水砂、アスベスト粉等の無機系充填剤、および、ポリマービーズ等の有機系充填剤が挙げられる。上記充填剤のうち、水酸化アルミニウム、シリカ、およびガラスパウダーからなる群より選ばれる少なくとも一種の無機充填剤が特に好ましい。上記充填剤は、単独で用いてもよく、また、二種類以上を適宜組み合わせ用いてもよい。また、充填剤の平均粒径等の形態は、特に限定されるものではない。

【0032】充填剤の配合量は、熱硬化性樹脂100重量部に対して、50～400重量部の範囲内が好ましく、100～400重量部の範囲内がより好ましい。充填剤の配合量が50重量部未満の場合には、得られる人工大理石成形物等の表面硬度や剛性が十分にえられない。充填剤の配合量が400重量部を超えると、成形材料組成物の粘度が高くなりすぎ成形作業時の作業性が悪くなるのに加え、成形型内での成形材料組成物の流動性が低下し、得られる成形物の機械的物性等が低下する。

【0033】上記充填剤は、さらに、熱硬化性樹脂界面との接着性を向上させるためにカップリング処理したものであってもよい。これにより、人工大理石成形物等の耐衝撃性、強度、耐水性等の物性を向上させることができる。これら、カップリング処理剤としては、特に限定されるものではないが、シラン系カップリング剤、クロム系カップリング剤、チタン系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコニウム系カップリング剤等が挙げられる。また、これらは単独で用いてもよく、二種類以上を適宜混合して用いてもよい。

【0034】また成形材料組成物には増粘剤を配合することができる。増粘剤は成形材料組成物をプレス成形に好適な、取り扱い性の良いタックの無い粘度となるように増粘させる効果を有する。この増粘剤としては、上記作用を有するものであれば特に限定されないが、アルカリ土類金属の酸化物および水酸化物等の無機系増粘剤が特に好ましい。具体的には、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等が挙げられる。また、熱硬化性樹脂に対して膨潤性を有するポリメチルメタクリレート等の熱可塑ポリマーを増粘剤として使用することもできる。これら増粘剤は、単独

で用いてもよく、また、二種類以上を適宜組み合わせで用いてもよい。

【0035】増粘剤の使用量は、その種類や成形材料組成物の用途等により変化し得るが、一般的には、熱硬化性樹脂 100 重量部に対し 0.1～30 重量部の範囲とするのが好適である。上記の範囲内で使用することにより、増粘後の粘度をプレス成形に好適な値に設定することができる。その使用量が 0.1 重量部未満であると、十分な増粘が得られずタックのある取り扱い性の悪い成形材料組成物となる。30 重量部を超えて使用すると、増粘後の粘度が高くなりすぎ、プレス成形時の作業性および成形材料組成物の流動性が悪くなるので好ましくない。特に成形材料組成物の流動性が低下すると、成形物の表面性が悪化するとともに、充填剤の偏りによる成形物の機械的物性が低下する。また、金属酸化物の過剰使用は、成形品の耐煮沸性を低下させる要因ともなる。

【0036】本成形材料組成物をプレス成形用途に使用する場合、その他の公知の添加剤を使用することができる。具体的には、成形時の硬化収縮を抑制する効果を与える低収縮剤、機械強度を向上させる効果がある繊維強化材、成形型からの離型性を確保する内部離型材、重合調節剤、酸化防止剤、湿潤剤(減粘剤)、着色剤、紫外線吸収剤、チクソトロピー付与剤、難燃剤等公知のものを例示できる。これら、添加剤の使用量はその種類、および所望する効果により適宜定めればよく特に限定されるものではない。また、その使用方法も単独で用いてもよく、二種類以上を適宜組み合わせで用いてもよい。

【0037】上記低収縮剤としては、具体的には、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリカプロラクタム、飽和ポリエステル、スチレン-アクリロニトリル共重合体、酢酸ビニル-スチレン共重合体、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、メタクリル酸メチル-多官能メタクリレート共重合体、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体などのゴム状重合体などが用いられる。また、これらの熱可塑ポリマーは部分的に架橋構造を導入されたものであっても良い。使用量に関しては、前記のように特に限定されないが、熱硬化性樹脂 100 重量部に対して、2～20 重量部の範囲とするのが好適である。2 重量部未満では低収縮効果が無く、20 重量部を超える場合は成型体の透明感等を低下させ、更にコスト的にも不利になるので好ましくない。

【0038】上記繊維強化材としては、具体的には、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、セラミックからなる繊維等の無機繊維；アラミドやポリエステル等からなる有機繊維；天然繊維等が挙げられるが、特に限定されるものではない。また、繊維の形態は、ロービング、クロス、マット、織物、チョップドロービング、チョップドストランド等が挙げられるが、特に限定される

ものではない。これら繊維補強材は、単独で用いてもよく、二種類以上を適宜混合して用いてもよい。使用量に関しては、前記のように特に限定されないが、熱硬化性樹脂 100 重量部に対して、1～20 重量部の範囲とするのが好適である。1 重量部未満では補強効果が無く、20 重量部を超える場合は成形品の表面が悪くなる。

【0039】上記内部離型剤としては、具体的には、例えば、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸アミド、トリフェニルホスフェート、アルキルホスフェート、一般に用いられるワックス類、シリコンオイル等が挙げられる。

【0040】上記湿潤剤としては、市販されているものがそのまま使用できる。例えば、BYKケミー株式会社から市販されている「W-995」、「W-996」、「W-9010」、「W-960」、「W-965」、「W-990」等が挙げられるが、これらはその使用目的によって適宜選択して使用される。

【0041】上記重合調整剤としては、例えば、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、メトキシハイドロキノン、*t*-ブチルハイドロキノン等の重合禁止剤が挙げられる。これら重合調整剤は、予め熱硬化性樹脂に十分溶解しておくことが好ましい。上記酸化防止剤としては、2, 6-ジ-*t*-ブチルヒドロキシトルエン等のヒンダードフェノール系のものが好んで用いられる。

【0042】上記着色剤は、公知の無機顔料や有機顔料、紫外線吸収剤は、ベンゾフェノン等、チクソトロピー付与剤は、シリカ等、難燃剤は、リン酸エステル類等それぞれ市販されているものが使用できる。

【0043】このようにして調製された成形材料組成物はバルクモールドディングコンパウンド(BMC)もしくはシートモールドディングコンパウンド(SMC)として好適である。

【0044】本発明による成形材料組成物から調製したバルクモールドディングコンパウンド(BMC)もしくはシートモールドディングコンパウンド(SMC)などを用いて従来一般に使用される成形機により成形を行なうことができ、成形方法も温度が 80～150℃の範囲であれば、その他の条件は特に制限されない。

【0045】本発明の成形材料組成物をキャスト成形用として使用する場合に使用する充填材、その他の添加剤は上記に記載のものが同様に使用できる。成形方法も温度が 40～150℃の範囲であればその他の条件は特に制限されない。また鋳型の材料も熱硬化性樹脂に対して耐性を有しているものであれば特に制限されない。

【0046】

【実施例】以下に、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。尚、「部」は「重量部」を示し、「%」は「重量%」を示す。

【0047】合成例1（アクリル樹脂AC-1の合成）
 温度計、還流冷却機、定量ポンプ攪拌装置を取り付けた3リットルセパラブル4つ口フラスコに、メタクリル酸メチル970g、メタクリル酸24g、連鎖移動剤としての1-ドデカンチオール6gを投入した。次いで加熱し100℃まで昇温した。内容液が還流していることを確認した後、2, 2-アゾビスイソブチロニトリル0.15gをメタクリル酸メチル1000gに溶解した溶液を、3時間を要して一定速度で反応容器内に滴下して塊状重合を行った。滴下終了後1時間加熱を継続し、次いで重合禁止剤として2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール1gを加え重合を停止した。その後室温まで冷却してアクリル樹脂を得た。樹脂中のポリマー分子量は重量平均で100,000、樹脂の粘度は6000mPa・s、不揮発分(以下「NVM」と記す)32%、樹脂酸価は8mg KOH/gであった。得られた樹脂90部に対し架橋剤としてネオペンチルグリコールジメタクリレート(共栄社化学(株)製、商品名「ライトエステルNP」)10部を加えてアクリル樹脂AC-1とした。尚、粘度はJIS-K 6901に準じてB型粘度計にて測定した値である(測定温度: 25℃)。

【0048】合成例2（アクリル樹脂AC-2の合成）

合成例1に使用したと同様の反応容器を用いて、メタクリル酸メチル998gおよび1-ドデカンチオール2gを初期仕込み溶液とし、2, 2-アゾビスイソブチロニトリル0.05gを1000gのメタクリル酸メチルに溶解して反応容器内に滴下する以外は合成例1と同様にして塊状重合を行った。得られたアクリル樹脂の粘度は2000mPa・sであった。800gのメタクリル酸メチルを添加して粘度調整を行った。得られた樹脂中のポリマー分子量は重量平均で200,000、樹脂の粘度は200mPa・s、NVMは18%であった。得られた樹脂97部に対しトリメチロールプロパントリメタクリレート(共栄社化学(株)製、商品名「ライトエステルTMP」)3部を加えてアクリル樹脂AC-2とした。

【0049】合成例3（ビニルエステル樹脂(VE-1と略す)の合成）

攪拌機、冷却コンデンサー、窒素ガス導入管、温度計をセットした容量2リットルの4つ口丸底セパラブルフラスコに、ビスフェノールA 78gおよびエポキシ当量188g/eqのエポキシ樹脂(旭チバ社製、商品名「アラライトGY-260」)368gを仕込み、マントルヒーターにより60℃~70℃に昇温後、空気中にて、トリエチルアミンを0.5g添加した。その後150℃まで昇温して約1時間反応させエポキシ当量350g/eqのエポキシ樹脂を得た。このエポキシ樹脂を120℃~130℃に冷却し空気中にて、メトキシヒドロキノン0.6g、およびエポキシ基と当モルのメタク

リル酸110gを混合し、最後に2-メチルイミダゾール0.6gを加え、温度120℃~125℃にて約5時間反応させ、酸価10mg KOH/g以下のエポキシアクリレートを得た。得られたエポキシアクリレートに、95gのテトラヒドロ無水フタル酸を加え、内温95~100℃に保ちながら反応させ、酸付加型エポキシアクリレートを得た。得られたエポキシアクリレート63部に対してスチレン37部を加えビニルエステル樹脂VE-1を調製した。VE-1の樹脂粘度は、10000mPa・s、NVM63%、樹脂酸価は30mg KOH/gであった。

【0050】合成例4（不飽和ポリエステル樹脂(UP-1と略す)の合成）

攪拌機、冷却コンデンサー、窒素ガス導入管、温度計をセットした容量2リットルの4つ口丸底セパラブルフラスコにネオペンチルグリコール70mol、プロピレングリコール30mol、イソフタル酸40molの割合で仕込み、210℃まで昇温して10時間エステル化反応を行った。その後、170℃まで降温してフマル酸を60mol添加し、170~180℃で4時間、さらに220℃で3時間エステル化反応を行った。冷却後ヒドロキノンを含仕込み量に対して0.015部添加し、不飽和ポリエステル63部に対しスチレンモノマーを37部加えて不飽和ポリエステル樹脂UP-1を調製した。UP-1の樹脂粘度は4000mPa・s、NVM63%、樹脂酸価は15mg KOH/gであった。

【0051】実施例1

合成例1で得たアクリル樹脂(AC-1)100部、ゴム含有のコア/シェルポリマー(平均粒径: 0.3μm、ゴム部ガラス転移温度: -50℃、ゼオン化成(株)製、商品名「F-351」)15部、硬化剤(日本油脂(株)製、商品名「パーキュアーHOT」)2部、水酸化アルミニウム(住友化学(株)製、商品名「CW-308B」)200部、酸化マグネシウム(協和化学(株)製、商品名「キョーフマグ#150」)1部、ステアリン酸亜鉛(アデカファインケミカル(株)製、商品名「ZNS-P」)5部、架橋ポリスチレン(綜研化学(株)製、商品名「SGP-70C」)5部をプラネタリーミキサーにて攪拌混合し、室温で24時間熟成して人造大理石用BMCを調製した。調製したBMCを下記成形条件にてプレス成形し、平板(30cm×30cm、t: 0.5cm)およびミニバスタブ(30cm×19cm×15cm、t: 1cm)を得た。

【0052】(1) 平板成形条件-1(プレス成形)

使用機器: 100t プレス機

金型温度: 120℃(表面)、105℃(裏面)

成形圧力: 8MPa

成形時間: 8分

【0053】(2) ミニバスタブ成形条件-1(プレス成形)

使用機器：100t プレス機

金型温度：120℃(表面)、105℃(裏面)

成形圧力：3MPa/1分+8MPa/7分

成形時間：8分

【0054】(3) 得た成形品を以下の評価1～7にて評価した。

【0055】評価1 成形性試験

得られた平板成形品及びミニバスタブ成形品の状態を目視により評価した。

異常なし：○、微細クラック有り：△、割れ有り：×

【0056】評価2 表面光沢

日本電色工業(株)製、光沢計を使用し、JIS-K5400に従い入射光角度60度における平板成形品の表面光沢を測定した。

【0057】評価3 写像鮮明度

スガ試験機(株)製、ICM-2DPを使用し、JIS-K7105に準じて、入射角60度における平板成形品の写像鮮明度を測定した。測定値は光学櫛0.5mmのものを用了。

【0058】評価4 耐熱性試験

平板成形品を所定の大きさにカットし、耐熱性の指標となる成形品のT_gを測定した。試験機は、ORIENTEC社製RHEOVIBRON, RHEO-1023を用了。測定は25℃～200℃まで行なった。昇温速度は、2℃/min.、加振周波数は単一波形10Hz、振幅は25μmで測定した。得られたtanδ曲線のピーク温度をT_gとした。

【0059】評価5 引張り試験

平板成形品を所定の大きさにカットし、JIS-K7113に準じて測定した。試験速度は1mm/min.、試験温度は25℃である。破断時の強度および伸び率を求めた。

【0060】評価6 衝撃試験

平板成形品を所定の大きさにカットし、JIS-K5400のデュボン式(8.3.2)に準拠して、衝撃試験を行った。撃ち型は先端半径1/2インチ、重りは200gを使用し、割れもしくはひびが発生する高さを5cm間隔で測定した。割れもしくはひびが発生しない最大試験高さを表1に示した。

【0061】評価7 冷熱サイクル試験

得られたミニバスタブ成形品に80℃の温水を90秒、5℃の冷水を90秒それぞれ繰り返し接触させ各100サイクルごとに成形品の状態を目視にて評価し、クラックが認められた時点で試験を終了しそのサイクル回数を評価値とした。

【0062】実施例2

合成例2で得たアクリル樹脂(AC-2)100部、スチレン・ブタジエンゴム(ポリブタジエン部ガラス転移温度：-85℃、日本ゼオン(株)製、商品名「NS-310S」)5部、硬化剤(日本油脂(株)製、商品名「パーオクタ0」)1部、水酸化アルミニウム(住友化

学(株)製、商品名「CW-308B」)150部をディゾルバーにて10000rpm/30分攪拌混合し、注入成型用成形材料組成物を作製した。作製した成形材料組成物を下記成形条件にて注入成形し、平板(30cm×30cm、t：0.5cm)およびミニバスタブ(30cm×19cm×15cm、t：1cm)を得た。平板成形品中のスチレン・ブタジエンゴムの分散状態を走査型電子顕微鏡で観察したところ、平均粒径1.2μmで分散していた。

【0063】(4) 平板成形条件-2(注入成型)

使用器具：ガラス製セル

成形温度：80℃

成形時間：1時間

【0064】(5) ミニバスタブ成形条件-2(注入成型)

使用器具：ステンレス製型

成形温度：80℃

成形時間：1時間

【0065】(6) 得た成形品を上記評価1～7にて評価した。

【0066】実施例3

合成例3で得られたビニルエステル樹脂(VE-1)100部を使用する以外は、実施例1と同様にして平板およびミニバスタブを得た。得た成形品を上記評価1～7にて評価した。

【0067】実施例4

合成例4で得られた不飽和ポリエステル樹脂(UP-1)100部を使用する以外は、実施例1と同様にして平板およびミニバスタブを得た。得た成形品を上記評価1～7にて評価した。

【0068】比較例1

ゴム含有コア/シェルポリマーを添加しない以外は、実施例1と同様にして平板およびミニバスタブを得た。得た成形品を上記評価1～7にて評価した。

【0069】比較例2

スチレン・ブタジエンゴムを添加しない以外は、実施例2と同様にして平板およびミニバスタブを得た。得た成形品を上記評価1～7にて評価した。

【0070】比較例3

ゴム含有コアシェルポリマーを添加しない以外は、実施例3と同様にして平板およびミニバスタブを得た。得た成形品を上記評価1～7にて評価した。

【0071】比較例4

ゴム含有コアシェルポリマーを添加しない以外は、実施例4と同様にして平板およびミニバスタブを得た。得た成形品を上記評価1～7にて評価した。

【0072】比較例5

ゴム含有コアシェルポリマーの代わりにメチルメタクリレートポリマー(平均粒径：1.0μm、ガラス転移温度：107℃、ゼオン化成(株)製、商品名「F-32

0」)を添加する以外は、実施例1と同様にして平板およびミニバスタブを得た。得た成形品を上記評価1〜7にて評価した。

【0073】比較例6

水酸化アルミニウムを300部使用する以外は実施例2と同様にして平板およびミニバスタブを得た。平板成形品中のスチレン・ブタジエンゴムの分散状態を走査型電子顕微鏡で観察したところ、平均粒径0.01 μ mで分散していた。得た成形品を上記評価1〜7にて評価した。

【0074】実施例1〜4および比較例1〜6における上記試験の評価結果を表1に示す。実施例1〜4で得られた成形品は、表1に示すように物理的耐衝撃性に優れ、か*

*つ冷熱サイクル性にも優れていた。更に、耐熱性の大きな低下もなく成形品の表面光沢及び写像鮮明度にも優れていた。また、機械強度の低下もなく、特に引張り伸度

【0075】これに対し、比較例1〜4で得られた成形品は物理的な耐衝撃性および冷熱サイクル性に劣るものであった。比較例5では、添加した熱可塑ポリマーのガラス転移温度が高いために、また比較例6では熱可塑ポリマーの分散粒径が小さいためにそれぞれ本発明の効果が小さく比較例1〜4同様所期の効果が得られない。

【0076】

【表1】

成形方法	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
		プレス	注型	プレス	プレス	プレス	注型	プレス	プレス	プレス	注型
成形材料	熱硬化性樹脂(a)	AC-1	AC-2	VE-1	UP-1	AC-1	AC-2	VE-1	UP-1	AC-1	AC-2
	熱可塑性樹脂(b)	F-351	NS-310S	F-351	F-351	—	—	—	—	F-320	NS-310S
	ガラス転移温度(°C)	-50	-40	-50	-50	—	—	—	—	107	-40
	分散粒径(μ m)	0.3	1.2	0.3	0.3	—	—	—	—	1.0	0.01
	硬化剤(c)	N-437 HDT	N-437 O	N-437 HDT	N-437 HDT	N-437 HDT	N-437 O	N-437 HDT	N-437 HDT	N-437 HDT	N-437 O
	充填剤	CW308B	CW308B	CW308B	CW308B	CW308B	CW308B	CW308B	CW308B	CW308B	CW308B
配合量	増粘剤	#150	—	#150	#150	#150	—	#150	#150	#150	#150
	内相増粘剤	ZNS-P	—	ZNS-P	ZNS-P	ZNS-P	—	ZNS-P	ZNS-P	ZNS-P	—
	低粘度剤	SGP-700	—	SGP-700	SGP-700	SGP-700	—	SGP-700	SGP-700	SGP-700	—
	熱硬化性樹脂(a)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	熱可塑性樹脂(b)	15	5	15	15	—	—	—	—	15	5
	硬化剤(c)	2	1	2	2	2	1	2	2	2	1
評価項目	充填剤	200	150	200	200	200	150	200	200	200	300
	増粘剤	1	—	1	1	1	—	1	1	1	1
	内相増粘剤	5	—	5	5	5	—	5	5	5	—
	低粘度剤	5	—	5	5	5	—	5	5	5	—
	成形材料試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	平板ミニバス	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
評価項目	衝撃試験	40	45	45	35	15	20	30	20	25	20
	冷熱サイクル試験	6000	8000	5000	3000	800	1000	800	200	1000	500
	表面硬度	87	90	90	88	84	90	89	87	85	86
	硬度試験	65	70	68	68	48	65	65	45	55	65
	耐熱性試験	168	149	175	190	170	150	178	195	169	152
	引張り強度	45	50	35	33	47	53	37	34	40	36
評価項目	引張り伸度	1.0	1.3	0.9	0.7	0.6	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3
	引張り伸度	1.0	1.3	0.9	0.7	0.6	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3

ガラス転移温度: 37/100構造の場合は7部のガラス転移温度。
分散粒径: 市販樹脂は技術資料より引用。

【0077】

【発明の効果】本発明の耐衝撃性成形材料組成物は、従来品の欠点であった耐衝撃性の低さを大幅に改良し高い耐衝撃性を有する成形品が得られ、更に機械的物性、耐熱性、表面性に優れる成形品を与えることができる。ま※

※た、従来の成形条件および使用環境にもそのまま対応できるので、本発明の耐衝撃性成形材料組成物は人造大理石や構造部材、シート材、コート材、パテ材、塗料等に好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

ターコード (参考)

C 0 8 L 31/00

C 0 8 L 31/00

33/00

33/00

67/06

67/06

// B 2 9 K 101:10

B 2 9 K 101:10

F ターム(参考) 4F071 AA10 AA28 AA31 AA49 AC08
BB01 BB03
4F204 AA19 AA21 AA36 AA41 AA47
AB01 AB03 AB11 AB16 AE10
AR06 EA03 EB01 EF01 EF02
FA01 FB01 FF01 FF06
4J002 BF011 BG041 BN122 BN142
CF211 DE147 DJ017 DJ047
DJ057 DL007 EK006 FD017
FD146 FD208 GL02